Über Verbindungen des Wismuts.

Anhang:

Über einige Verbindungen des Hexamethylentetramins.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der hohen Philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt im Juli 1917

von

Franz Mufsgnug

aus Kandel (Rheinpfalz).

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1

1918.

Über Verbindungen des Wismuts.

Anhang:

Über einige Verbindungen des Hexamethylentetramins.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der hohen Philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt im Juli 1917

von

Franz Mufsgnug

aus Kandel (Rheinpfalz).

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1

1918.

Meinen Eltern!

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. L. Vanino, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, sowie Herrn Geheimrat Prof. Dr. Richard Willstätter für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552312_0092

Inhaltsverzeichnis.

Seite

1. Über Wismutmannitlösung 10
2. Über einige neue Wismutsalze 11
3. Über die Darstellung von essigsaurem Wismut 15
4. Über die Darstellung eines basischen Wismutchlorats 16
5. Über einige organische Doppelverbindungen der Wismuthalogenide . . 19
6. Über Wismutthiosulfatdoppelsalze 24
7. Über Versuche zur Darstellung eines neutralen Wismutsalicylats . . . 31
8. Über Einwirkung von Perhydrol auf Wismutsalze 36

Anhang: Über einige Verbindungen des Hexamethylentetramins . . . 40

Die Wismutsalze haben seit ihrer Entdeckung stets das Interesse der Chemiker und Mediziner erregt.

Als erstes Wismutsalz erhielt Boyle (1663) Wismutchlorid, indem er 1 Teil metallisches Wismut mit 2 Teilen Quecksilberchlorid erhitzte. Gegen Ende des siebzehnten Jahrhunderts (1681) verkaufte Nikolaus Lemery als Geheimmittel das basische Wismutnitrat, dessen Natur aber erst im Jahre 1802 Valentin Rose in Berlin und Christian Friedrich Buchholz in Erfurt erkannten. Später empfahl Odier zu Genf (1786) das Salz gegen allerlei Krankheiten. Es geriet aber wieder in Vergessenheit und erst im neunzehnten Jahrhundert gelang es, den Wismutsalzen, insbesondere dem bekanntesten Wismutsalze, dem basischen Wismutnitrat, einen dauernden Platz unter den Arzneimitteln zu erringen. Die umfassenden Fortschritte der anorganischen Chemie haben selbstverständlich auch die Chemie des Wismut nicht unbeeinflufst gelassen und gerade zu Ende des letzten und Anfang dieses Jahrhunderts finden wir im Arzneischatz eine Reihe bewährter Wismutpräparate auftretend. Auch die Verwendung der Wismutsalze als Künstlerfarben und zur Herstellung des Wismutlüster, welcher in der Porzellanmalerei eine Rolle spielt, darf nicht unerwähnt bleiben.

Die hauptsächlichste Schwierigkeit, welche bei der Darstellung der Wismutsalze auftritt, besteht bekanntlich darin, dafs die Wismutsalze ohne einen grofsen Überschufs von Säure nicht in Lösung zu bringen sind, da sie von Wasser hydrolytisch gespalten werden. Dieser Säureüberschufs verhindert dann bei der Umsetzung das Ausfallen des gewünschten Produktes oft ganz oder wenigstens teilweise.

Auch den übrigen üblichen Lösungsmitteln, wie Methyl- oder Äthyl-, beziehungsweise Propylalkohol haften gewisse Mängel an;

insbesondere zeigten Versuche, dafs auch hier das Ausfällen der Salze Schwierigkeiten bietet. Von verschiedenen Chemikern wurde ferner das Glycerin[1]) als Lösungsmittel empfohlen, das beim Erwärmen verhältnismäfsig grofse Mengen Wismutnitrat aufnimmt. Aber Glycerin hat den Nachteil, dafs es beim Erhitzen stark reduzierend auf Wismutnitrat einwirkt; ferner hat sich gezeigt, dafs schon ganz geringe Mengen Wasser aus dieser Lösung basisches Nitrat fällen.

Von all diesen erwähnten Fehlern frei ist die Wismutmannitlösung und sie bildet daher einen Wendepunkt in der Darstellung der Wismutsalze.

Um zu einer derartigen Lösung zu gelangen, geht man nach Vanino und Hauser[2]) in folgender Weise vor:

Man zerreibt kristallisiertes Wismutnitrat mit Mannit in dem Mengenverhältnis 2,6:1, d. h. soviel Mannit als dem Molekularverhältnis $1Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O : 1C_6H_{14}C_6$ entspricht. Nach einiger Zeit wird die Mischung klebrig; hie und da entwickeln sich beim Stehen nitrose Dämpfe. Man behandelt dann mit Wasser (ca. 300 ccm auf 100 g Wismutnitrat) und filtriert durch Glaswolle, um die Lösung von eventuell anhaftenden festen Partikelchen zu befreien.

Während nun Hauser über die Verwendung der Mannitlösung zur Salzdarstellung nur qualitative Versuche anstellte, beschäftigten sich Hartl und ich eingehender mit der Darstellung von Salzen.

Experimenteller Teil.

1. Eigenschaften der Wismutmannitlösung.

Auffallend ist die grofse Beständigkeit der Lösung gegen Wasser. Sie kann, wie schon aus der Darstellung der Lösung hervorgeht, mit beliebigen Mengen Wasser verdünnt werden, ohne die geringste Spur eines basischen Salzes auszufällen. Erst nach längerem Stehen scheidet sich ein geringer Bodensatz von basischem

---

1) Inaug.-Diss. (Büllnheimer).
2) Z. anorg. Chem. 28 (1901), 210.

Wismutsalz, frei von Mannit, ab.[3]) Aus diesen Lösungen konnten Vanino und Hauser durch Zusatz von Alkohol Verbindungen des Wismuts mit Mannit, sowohl salpetersäurehaltige wie -freie, isolieren.[4]) Dieselben besitzen die Zusammensetzung $BiONO_3C_6H_{14}O_6$, $Bi_2O_3 . 4C_6H_{14}O_6$, $Bi_2O_3 . 4C_6H_{14}O_6 . 3H_2O$. Gewisse Metalle, wie Zink und Mg, fällen aus der Lösung elementares Wismut, ebenso Zinn und Eisen, wenn auch schwächer; nicht reagieren Al, Hg.

Kaliumchlorid erzeugt einen weifsen, Kaliumbromid einen gelben Niederschlag. Mit Kaliumjodid reagiert es unter Bildung von Trijodid. Aus sehr verdünnten Lösungen fällt Oxyjodid. Mit KF fällt ein weifser, mit $KClCrO_3$ ein schön gelber Niederschlag, der sein Aussehen nach einiger Zeit ändert. Kaliumcyanid erzeugt dicke gelbe Flocken. Ferner reagieren Schwefelwasserstoff und Alkalisulfide, Natriumsulfit und -sulfat, arsenige Säure und Arsensäure, unterphosphorige-, phosphorige- und Phosphorsäure, Borsäure und Borax, Kaliumchromat und -dichromat, sowie das chlorchromsaure Kalium.

Von den organischen Säuren seien folgende erwähnt: Tanninlösung fällt ein braunes Pulver, während Oxalsäure, Citronensäure, Salicylsäure und Kampfersäure weifse kristallinische Körper fällen.

2. Über einige neue Wismutsalze.

Dieses Kapitel der Arbeit umfafst die Darstellung von Wismutsalzen medizinisch wichtiger Säuren.

Die Wismutmannitlösung wurde in gleicher Weise wie von Hartl zur Darstellung von Wismutsalzen verwendet. Auch ich fand, dafs in manchen Fällen schon die freie Säure allein imstande ist, das betreffende Wismutsalz zu fällen, während es meist notwendig ist, das Natriumsalz der Säure zu benützen.

Acetylsalicylsaures Wismut.

$C_{27}H_{21}O_{12}Bi$.

Bisher war die Darstellung dieser Verbindung nicht gelungen; von der Mannitlösung ausgehend, bietet sie jedoch keine besonderen Schwierigkeiten. Von der medizinisch wichtigen, aufserordent-

3) Inaug.-Diss. Hauser, 1902.
4) Z. anorg. Chem. 28 (1901), 210.

lich viel benützten Acetylsalicylsäure oder dem Aspirin, wie der hiefür gesetzlich geschützte Name lautet, existierte bis jetzt kein Wismutsalz. Versuche, dasselbe durch Wechselwirkung eines in Säure gelösten Wismutsalzes und Acetylsalicylsäure zu erreichen, versagten dagegen gelang die Darstellung leicht aus einer konzentrierten Wismutmannitlösung nach folgender Vorschrift:

Man gibt eine konzentrierte wässerige Lösung von 16 g Wismutnitrat und 6 g Mannit in eine Lösung von 20 g acetylsalicylsaurem Natrium.[5]) Es scheidet sich ein dichter Niederschlag ab, der nochmals in wenig Aceton gelöst und mit möglichst wenig Wasser gefällt wurde. Kristallform und Schmelzpunkt waren nicht scharf zu erkennen. Das Wismut wurde mit Formaldehyd und Natronlauge als Bi bestimmt, nachdem zuvor die organische Substanz durch konzentrierte Salpetersäure zerstört worden war.

Analysen:

0,1950 g Subst.: 0,3104 g CO_2, 0,0597 g H_2O.
0,2631 g „ 0,0718 g Bi.

Gefunden: 43,42% C 2,85% H 27,29% Bi
Berechnet auf $C_{27}H_{21}O_{12}Bi$:
43,45% C 2,85% H 27,97% Bi

Das Salz ist leicht löslich in Aceton und Eisessig, schwer löslich in Chloroform und Benzol, unlöslich in Alkohol, Äther und Ligroin; es ist leicht zersetzlich, so zersetzt es sich schon beim Aufbewahren nach kurzer Zeit.

Die physiologische Untersuchung und vergleichende Experimente zeigten, dafs das acetylsalicylsaure Wismut so wenig giftig ist wie das Bismutum subnitricum.

Anhydromethylencitronensaures Wismut.

Das Natriumsalz dieser Säure wurde 1903 von den Elberfelder Farbenfabriken unter dem Namen „Citarin“ in den Handel gebracht. Es ist ein weifses körniges Pulver, welches in kaltem Wasser sehr leicht (1 : 1,5) löslich ist.[6]) Beim Erhitzen des Salzes verkohlt es

---

5) Acetylsalicylsaures Natrium wurde nach Gedeon Richter aus Acetylsalicylsäure, Methylalkohol und Soda mittels Äther gefällt.

6) Pharm. Produkte der Farbenfabriken Bayer & Co., Elberfeld, 2. Teil, S. 38.

unter Formaldehydgeruch ohne zu schmelzen, ebenso spaltet die Lösung beim Erwärmen Formaldehyd ab.

Versetzt man nun die wässerige Lösung von 5 g Citarin mit einer 6,5 g $Bi(NO_3)_3 . 5H_2O$ enthaltenden Mannitlösung, so fällt sofort ein dicker weifser Niederschlag aus, der kurz ausgewaschen und auf Ton getrocknet wurde.

Das Wismut wurde als Metall, das Wasser durch Erwärmen auf 110° bis zur Gewichtskonstanz bestimmt.

Analysen:

0,1796 g Subst.: 0,1452 g CO_2, 0,0384 g H_2O.
0,2845 g „ 0,1051 g Bi.
0,2398 g „ 0,0218 g H_2O.

Gefunden: 22,01% C 2,39% H 37,19% Bi 9,30% H_2O
Berechnet auf $(C_7O_7H_6)_3Bi_26H_2O$:
22,28% C 2,67% H 36,80% Bi 9,56% H_2O

Das Salz ist geruchlos, beim Erwärmen mit Alkalihydroxyden fällt metallisches Wismut aus.

Diäthylmalonsaures Wismut.

$(C_7H_{10}O_3)_3Bi_2$.

Neutralisiert man 4 g Diäthylmalonsäure mit der berechneten Menge reinsten Natriumkarbonats und gibt dann eine 8,6 g Wismutnitrat enthaltende Wismutmannitlösung hinzu, so fällt ein dicker weifser Niederschlag aus, der abgesaugt und auf Ton getrocknet wurde. Kristalle und Schmelzpunkt dieser Verbindung sind undeutlich.

Wismut wiederum als Metall, nach Zerstörung der organischen Substanz.

Analysen:

0,1742 g Subst.: 0,1820 g CO_2; 0,0608 g H_2O.
0,3125 g „ 0,1448 g Bi.

Gefunden: 28,50% C 3,69% H 46,46% Bi
Berechnet auf $(C_7H_{10}O_3)_3Bi_2$:
28,32% C 3,40% H 46,72% Bi

Mandelsaures Wismut.

$(C_8H_7O_3)_3Bi$.

Mandelsaures Wismut wird in der Weise dargestellt, dafs man zu einer ganz konzentrierten Wismutmannitlösung, die 26 g Wismutnitrat enthält, eine Lösung von 20 g Mandelsäure in 120 ccm Wasser gibt. Es fällt sofort ein dichter weifser Niederschlag, der beim Stehen sich vermehrt. Nach dem Absaugen wäscht man einmal mit Wasser, dann mit Alkohol und trocknet auf Ton; die Kristalle sind nicht scharf zu erkennen; beim Schmelzen tritt Zersetzung zwischen 210—215° ein.

In Wasser ist das mandelsaure Wismut nahezu unlöslich, ebenso in Äther und Aceton. In Alkohol löst es sich in ganz geringer Menge in der Wärme.

Analysen:

0,1345 g Subst.: 0,2249 g CO_2; 0,0432 g H_2O.
0,1318 g „ 0,0432 g Bi.

Gefunden: 45,61% C 3,60% H 32,76% Bi
Berechnet auf $(C_8H_7O_3)_3Bi$:
45,64% C 3,35% H 32,96% Bi

Vanillinsaures Wismut.

$(C_8H_7O_4)_3Bi \cdot 2H_2O$.

Zur Darstellung dieses Salzes versetzt man eine frisch bereitete Lösung von 6,5 g Wismutnitrat in 2,5 g Mannit mit einer vorsichtig mit Natronlauge neutralisierten Lösung von 6,8 g Vanillinsäure; sofort fällt ein gelblich weifser Niederschlag aus, der abgesaugt, mit geringen Mengen Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet wurde. Die warzigen Kristalle besafsen keinen scharfen Schmelzpunkt.

Analysen:

0,1927 g Subst.: 0,2720 g CO_2; 0,0618 g H_2O.
0,2055 g „ 0,0567 g Bi.
0,1223 g „ 0,0056 g H_2O.

Gefunden: 38,50% C 3,58% H 27,59% Bi 4,57% H_2O
Berechnet auf $(C_8H_7O_4)_3Bi \cdot 2H_2O$:
38,66% C 3,40% H 27,91% Bi 4,83% H_2O

Zimtsaures Wismut.

$(C_9H_7O_2)_3Bi \cdot 3H_2O$.

Dieses Salz wird dargestellt, indem man eine Wismutmannitlösung, 4,8 g Wismutnitrat enthaltend, mit 5,1 g in Wasser gelöstem zimtsauren Natrium versetzt. Es entsteht sofort ein Niederschlag. Das so erhaltene zimtsaure Wismut wurde auf der Nutsche abgesaugt und kurz gewaschen. Der Schmelzpunkt der warzigen Kristalle ist unscharf.

Analysen:

0,1676 g Subst.: 0,2787 g CO_2; 0,0510 g H_2O.
0,1840 g „ 0,0585 g Bi.
0,1795 g „ 0,0132 g H_2O.

Gefunden: 46,33% C 3,62% H 30,06% Bi 7,36% H_2O
Berechnet auf $(C_9H_7O_2)_3Bi \cdot 3H_2O$:
46,08% C 3,87% H 29,58% Bi 7,68% H_2O

3. Über die Darstellung von essigsaurem Wismut.

Im Jahre 1902 veröffentlichte der leider so früh verstorbene Privatdozent Dr. O. Hauser in seiner Dissertation,[7]) welche unter der Anleitung Vaninos bearbeitet wurde, eine Notiz über die Darstellung von Wismuttriazetat durch Erhitzen von Wismuttrioxyd mit Essigsäureanhydrid. Da diese Vorschrift weder über die Zeit der Einwirkung noch über die Ausbeute Angaben enthält, habe ich mich nochmals mit der Darstellung bzw. Verbesserung der Darstellung beschäftigt. Erhitzt man 3 g Wismutoxyd mit 120 g Essigsäureanhydrid zwei Stunden am Dimrothschen Rückflufskühler, so tritt völlige Lösung ein. Läfst man nun erkalten, so fällt aus der Lösung ein Körper aus, der als Wismutazetat identifiziert wurde. Die Ausbeute betrug 3,6 g, also ca. 95%.

Auch mit Wismuthydroxyd geht die Reaktion glatt vor sich. Ein weiterer Versuch ergab, dafs ein Zusatz von geringen Mengen Eisessig zu Essigsäureanhydrid den Reaktionsverlauf wesentlich begünstigt, eine Erscheinung, welche von Vanino s. Z. schon bei der Wechselwirkung zwischen Essigsäureanhydrid und Urannitrat

---

7) O. Hauser: Inaug.-Diss. München 1902.

beobachtet wurde.[8]) Setzt man 5 g Eisessig auf 100 g Essigsäureanhydrid zu, so tritt schon nach ½ Stunde Lösung ein.

Wismutazetat bildet sich ferner durch Erhitzen eines warmen Gemisches von Wismutnitrat und konzentriertem Kaliumazetat[9]) oder durch 64 stündiges Erhitzen von metallischem Wismut in 98% Essigsäure.[10])

Eine weitere Methode haben s. Z. A. Rosenheim und W. Vogelsang publiziert.[11]) Sie gingen dabei von Wismutkarbonat aus, indem sie dasselbe unter Zusatz von Mannit zwei Stunden lang am Rückflufskühler mit Eisessig kochten; diese Methode geht glatt vor sich, während die Methode von Colonna mit metallischem Wismut eine sehr langwierige ist. Ein Versuch mit kolloidem Wismut führte bei mir in der angegebenen Zeit überhaupt zu keinem Resultat.

Ferner hat E. Späth[12]) eine Darstellung veröffentlicht, welche wohl zu den einfachsten gehört. Sie besteht darin, dafs man 7,5 g Wismutnitrat mit 28 ccm Essigsäureanhydrid erhitzt. Die Ausbeute beträgt dabei 92%. Ein Versuch von mir mit basischem Nitrat gelang zwar, jedoch in schlechterer Ausbeute und in viel längerer Zeit.

Bemerken möchte ich noch, dafs ein analoger Versuch mit Antimontrioxyd und Essigsäureanhydrid kein Ergebnis zeitigte. Antimontrioxyd ist darin zwar löslich, jedoch läfst sich aus der Lösung kein Azetat gewinnen.

4. Über die Darstellung eines basischen Wismutchlorats.

Im Jahre 1843 beschrieb Waechter[12a]) im Journal für praktische Chemie verschiedene Chlorate. Am Schlusse seiner Arbeit erwähnt er, dafs ihm die Isolierung eines Wismutchlorates nicht gelungen sei. Dieses ist die einzige Angabe in der Literatur für diesen Gegenstand. Es erschien mir daher von Interesse, mich mit der Darstellung des Wismutchlorates zu beschäftigen.

---

8) Chem. Ztg. 35 (1911), 1005.
9) Encycl. Method. (Gmelin, Bd. III, 2, S. 1010.)
10) Gazz. chim. ital. 35 (1905), II, 224.
11) Z. anorg. Chemie 48 (1908), 216.
12) Monatsh. 33 (1912), 235.
12a) J. prakt. Chem. 30 (1843), 321; Ann. 52 (1844), 231.

Zu diesem Zwecke ging ich von dem bekanntesten Salze des Wismuts, dem Wismutnitrat, aus und versetzte es versuchsweise mit einer konzentrierten Lösung von Natriumchlorat. Es zeigte sich hierbei die überraschende Erscheinung, dafs das Wismutnitrat von wässeriger Natriumchloratlösung glatt aufgenommen wird. Arbeitet man im Verhältnis 3:1 = 16 g Natriumchlorat und 24,2 g Wismutnitrat und versetzt dieses Gemenge mit etwa 18 g Wasser, so erhält man nach längerem Kochen keine vollständige Lösung. Der nicht unbeträchtliche Rückstand zeigt die Reaktionen des Wismuts sowie der Chlorsäure bzw. Salpetersäure und erwies sich als ein Gemisch von Salzen genannter Säuren.

Erwärmt man dagegen 24,2 g Wismutnitrat mit der vierfachen Menge Natriumchlorat, gelöst in 100 g Wasser, so erfolgt nach dem Erwärmen eine völlige Lösung. Läfst man diese Lösung erkalten, so fällt bald ein kristallinischer Niederschlag aus. Versetzt man mit der dreifachen Menge Wasser, so scheidet sich der Körper in prächtigen, rund $^3/_4$ cm langen, stark glänzenden Kristallen ab. Deren Messung, die ich der Freundlichkeit des Herrn Dr. Steinmetz verdanke, ergab folgendes:

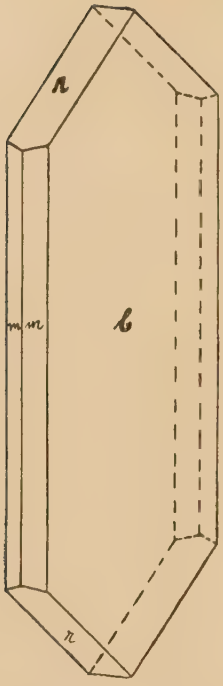
Rhombisch; $a:b:c = 0{,}36:1:0{,}24$.

Die untersuchten Kristalle zeigen die Kombination von b(010), r(101) und m(110); sie sind tafelig nach b, stark verlängert nach der c-Axe; am Goniometer waren nur die Flächen von m direkt mefsbar; die b-Fläche ist stark gestreift und gibt daher nur sehr verwaschene Reflexe. Die Flächen von r wurden unter dem Mikroskop mit den ebenen Winkeln in der Ebene (010) gemessen.

$$m:m \text{ — } (110):(1\bar{1}0) \text{ — } 40^0\ 22'$$
$$r:r \text{ — } (101):(10\bar{1}) \text{ — } 114^0.$$

Die Ebene der optischen Axen ist (100); die b-Axe ist die Richtung der stumpfen Bisektrix.

Infolge der Streifung in der Zone [001] zeigen die Kristalle schönen Seidenglanz.



Die Ausbeute des Produkts, das kurz ausgewaschen und auf Ton getrocknet wurde, beträgt etwa 21%. Die Analyse ergab ein basisches Chlorat von der Formel $BiO(ClO_3)$.

Analysen:

0,2295 g Subst.: 0,1924 g Bi_2S_3.
0,4264 g „ 0,2013 g AgCl.

Gefunden: 68,10% Bi 27,49% ClO_3
Berechnet auf $BiO(ClO_3)$:
67,69% Bi 27,20% ClO_3

Das Wismut wurde als Bi_2S_3, die Chlorsäure nach Reduktion mit Ferrohydroxyd als AgCl bestimmt. Beim Verreiben mit Schwefel oder mit Schwefel und Kohle, ebenso beim Erhitzen mit diesen Agenzien erfolgt keine merkliche Reaktion. Mit Cyankalium erhitzt, verpufft es, mit Aluminium- bzw. Magnesiumpulver einer höheren Temperatur ausgesetzt, tritt spontane Entzündung ein. In Alkohol, Äther und Azeton ist es nahezu unlöslich, mit Wasser gekocht, löst es sich mit geringer Trübung im Verhältnis 1:40. Um eine klare

Lösung von Wismutnitrat mit Zuhilfenahme von Natriumchlorat zu erhalten, nimmt man zweckmäfsig zu 24 g Wismutnitrat 64 g Chlorat und 500—600 g Wasser. Es entsteht hierdurch eine vollkommen klare Lösung, welche nach tagelangem Stehen keinen Niederschlag abscheidet und durch weiteren Zusatz keinerlei Veränderung zeigt. Die Lösung besitzt einen ganz schwachen Geruch, der an unterchlorige Säure erinnert. Sie reagiert sauer, zeigt aber auch die Eigentümlichkeit, Curcumapapier schwach braun zu färben. Diese schwache Färbung ist aber nicht die Färbung alkalischer Reaktion, da sie durch Zusatz verdünnter Säuren nicht aufgehoben wird. Offenbar bildet sich eine komplexe Wismutcurcumachlorsäureverbindung. Eine ähnliche Reaktion beobachtet man bekanntlich auch bei der Borsäure,[13]) ebenso bei einer vollkommen neutralen Bleiazetatlösung, wenn man sie mit Curcumafarbstoff zusammenbringt. Allerdings wird in letzterem Falle die rötliche Farbe durch Säurezusatz rückgängig gemacht.

Die Lösung zeigt ferner alle Reaktionen der Wismutsalze, wodurch bewiesen wird, dafs keine komplexe Verbindung vorliegt.

Hervorzuheben ist noch, dafs das chlorsaure Kalium an Stelle des Natriumchlorates ähnliche Erscheinungen zeigt; es erwies sich jedoch infolge seiner Schwerlöslichkeit für weniger geeignet. Analoge Versuche mit bromsauren und jodsauren Salzen führten zu keinem Resultate, ebenso negativ verliefen die Reaktionen beim basischen Wismutnitrat sowie Wismutchlorid an Stelle des neutralen Wismutnitrates.

5. Über einige organische Doppelverbindungen der Wismuthalogenide.

Dafs die Wismuthalogenide befähigt sind, mit zahlreichen organischen Verbindungen Additionsprodukte zu liefern, ist eine bereits bekannte Tatsache.[14])

Gelegentlich einiger analytischer Versuche mit Thioharnstoffen kamen mir verschiedene neue derartige Verbindungen unter die Hände. Da sie sämtlich durch gutes Kristallisationsvermögen und

---

13) Fr. 9 (1870), 329.

14) Vgl. u. a. Kraut, Ann. 210 (1881), 310; Prescott, Am. Soc. 20 (1898), 96; H. Schiff, Ber. 34 (1901), 804; K. A. Hofmann, Ber. 37 (1904), 242; Hauser und Vanino, Ber. 33 (1900), 2271; 34 (1901), 416.

schöne (gelbe oder rote) Farben ausgezeichnet waren, habe ich sie eingehender untersucht und bringe in vorliegender Mitteilung Angaben über ihre Darstellung und Eigenschaften.

Die Fähigkeit des Wismutchlorids, mit dem einfachen Thioharnstoff eine gut charakterisierte Doppelverbindung zu liefern, wurde schon vor mir durch K. A. Hofmann und K. L. Gonder beobachtet. Die aus folgendem hervorgehende Tatsache, dafs stets 1 Mol. Halogenwismut sich mit 3 Mol. Thioharnstoff vereinigt, z. B. $BiCl_3$, $3CS(NH_2)_2$, legt den Gedanken nahe, dafs die Wismuthalogenide sich ausschliefslich in diesem Verhältnis mit organischen Verbindungen vereinigen. Es ist indessen nicht zu übersehen, dafs zahlreiche andere Additionsprodukte organischer Stoffe an Wismuthalogeniden beobachtet wurden, deren Zusammensetzung mit diesem Verhältnis nicht übereinstimmen. Im Anschlufs an die Beschreibung der Thioharnstoffderivate gestatte ich mir auch einige kurze Angaben zu machen über Wismutchloridtrimethylsulfoniumjodid und über Thiophenolwismut.

Experimenteller Teil.

Wismutchlorid — Thioharnstoff.

K. A. Hofmann und K. L. Gonder haben seinerzeit Verbindungen im Verhältnis 1:2 bzw. 1:3 beschrieben. Sie setzten zu aufgeschlämmtem Wismutchlorid unter Erwärmen Thioharnstoff und erhielten dabei eine tiefrote Lösung, aus der sich beim Verdunsten über Schwefelsäure rote Kristalle abschieden, denen sich später Kristalle zugesellten, welche nach ihren Angaben mittels warmen Eisessigs entfernt wurden. Mir gelang die Darstellung von Verbindungen 1:3 aus alkoholischer Lösung des Wismutchlorids, welche mit etwas konzentrierter Salzsäure versetzt wurde. Diese Lösung ergab mit in Wasser gelöstem Thioharnstoff eine gelbe Ausscheidung, welche abfiltriert und aus verdünnter Salzsäure umkristallisiert die gelbe Modifikation ergab, die aber nach kurzer Zeit in der salzsauren Lösung in die rote überging. Die gleiche Umlagerung trat ein beim Trocknen der Verbindung auf Ton.

Arbeitet man unter Ausschlufs von Alkohol, indem man das Wismutchlorid in verdünnter Salzsäure löst und dieser Lösung in

Wasser gelösten Thioharnstoff zufügt, so fällt nicht nur die gelbe Modifikation, sondern auch die rote aus und nach einiger Zeit vollzieht sich quantitativ die Verwandlung der gelben Modifikation in die rote.

Beide Körper ergaben die gleiche Analysenzahl und zeigten in bezug auf ihre Löslichkeit die gleichen Verhältnisse. Sie lösten sich leicht mit gelber Farbe in verdünnter Salzsäure, farblos in konzentrierter. Aus letzterer läfst sich der Körper durch Wasser wieder abscheiden; dabei erfolgt zunächst eine Gelbfärbung der Lösung. Der Schmelzpunkt der gelben Modifikation liegt bei 180°. Er ist unscharf; die rote Modifikation zeigt denselben scharf bei 186°. Die Analyse beider Stoffe ergab die gleichen Zahlen.

Analysen:

0,4028 g	Subst.:	0,0988 g CO_2; 0,0908 g H_2O.
0,2361 g	„	31,7 ccm (744 mm, 23°).
0,3086 g	„	0,2410 g AgCl.
0,2446 g	„	0,3150 g $BaSO_4$.
0,2294 g	„	0,0873 g Bi.

Die Chlorbestimmung wurde in der Weise ausgeführt, dafs die organische Substanz durch Erwärmen mit verdünnter HNO_3 zerstört wurde; zur Schwefelbestimmung wurde die salzsaure Lösung mit HNO_3 versetzt und längere Zeit erwärmt, auch bei der Wismutbestimmung, die mittels Formaldehyd und Natronlauge ausgeführt wurde, löste ich zunächst in HNO_3, dampfte zur Trockne ein und nahm dann in etwas HCl auf.

Gefunden:

6,69% C 2,52% H 15,61% N 19,32% Cl 17,69% S 38,07% Bi

Berechnet auf $BiCl_3 3CS(NH_2)_2$:

6,63% C 2,22% H 15,42% N 19,60% Cl 17,73% S 38,32% Bi

Wismutchlorid — Phenylthioharnstoff.

Zur Darstellung wurden 3 Mol. Phenylthioharnstoff mit 1 Mol. Wismutchlorid in konzentrierter Salzsäure in Reaktion gebracht und mit Wasser ausgefällt. Das ausgefällte gelbe Produkt wurde dann in verdünnter Salzsäure umkristallisiert. Der Körper ist von gelber Farbe, seine Kristalle besitzen warzige Form, der Schmelzpunkt liegt zwischen 157—158°. In Alkohol ist derselbe schwer löslich,

in Äther, Benzol und Chloroform ist er unlöslich. Beim Kochen mit Wasser tritt Zersetzung ein.

Die Analyse des Wismuts wurde wieder in gleicher Weise ausgeführt, nur entstanden bei der Behandlung mit HNO_3 unlösliche Nitroverbindungen, die sich durch Abfiltrieren leicht entfernen liefsen.

Analysen:

0,2115 g Subst.: 0,2530 g CO_2; 0,0622 g H_2O.
0,1764 g „ 18,2 ccm N (23°, 714,5 mm).
0,2606 g „ 0,0696 g Bi.

Gefunden: 32,63% C 3,29% H 11,18% N 26,71% Bi

Berechnet auf $BiCl_3$, $3NH_2 . CS . NH(C_6H_5)$:
32,69% C 3,14% H 10,91% N 26,98% Bi

Wismutchlorid — o-Tolylthioharnstoff.

Diese Verbindung wurde ebenfalls durch Lösen der Komponenten im molekularen Verhältnis 1:3 in konzentrierter Salzsäure und Ausfällen mit Wasser gewonnen. Dann wurde das Produkt rasch abfiltriert und nach dem Trocknen auf Ton aus viel absolutem Alkohol umkristallisiert. Es scheidet sich ein Körper in Form von gelben Prismen aus, die einen Schmelzpunkt von 185° zeigen. Derselbe ist wie die Verbindung des Phenylthioharnstoffs mit Wismutchlorid in Chloroform, Äther und Benzol unlöslich.

Analysen:

0,1292 g Subst.: 0,1669 g CO_2; 0,0460 g H_2O.
0,1149 g „ 11,2 ccm N (24° 717 mm).
0,2694 g „ 0,0694 g Bi.

Gefunden: 35,23% C 3,99% H 10,52% N 25,76% Bi

Berechnet auf $BiCl_3$, $3NH_2 . CS . NH . C_6H_4 . CH_3$:
35,42% C 3,72% H 10,34% N 25,59% Bi

Die gleichen Versuche wurden auch auf Diphenylthioharnstoff, Ditolylthioharnstoff, Methyl- und Allylthioharnstoff ausgedehnt. Es ergaben sich dabei gelbe Verbindungen, welche jedoch alle leicht zersetzlich waren.

Weitere Resultate mit Wismutbromid, -jodid und Antimontrichlorid finden durch folgende Vorschriften ihren Ausdruck.

Wismutbromid — Thioharnstoff.

10 g Wismuttribromid, gelöst in HBr, wurden behufs Darstellung dieser Verbindung mit 5 g Thioharnstoff versetzt. Es kristallisierte ein gelber Körper aus, der nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verdünnter Bromwasserstoffsäure den Schmelzpunkt 193° zeigte.

Analysen:

0,4048 g Subst.: 45,55 ccm N (18°, 715 mm).
0,2872 g „ 0,3436 g AgBr.

Gefunden: 12,38% N 35,58% Br

Berechnet auf $BiBr_3$, $3CS(NH_2)_2$:
12,43% N 35,47% Br

Wismudjodid — Thioharnstoff.

Diese Verbindung resultiert, wenn man in 20 g Jodkalium, die in 30 ccm kochendem Wasser gelöst wurden, 16 g Wismutchloridthioharnstoff einträgt. Nach kurzer Zeit kristallisiert aus der Lösung ein zinnoberroter Körper aus vom Schmelzpunkt 164—165°.

Analysen:

0,2300 g Subst.: 22 ccm N (18°, 715 mm).
0,3170 g „ 0,2741 g AgJ.

Gefunden: 10,53% N 46,72% J

Berechnet auf $BiJ_3 . 3(NH_2)_2CS$:
10,30% N 46,60% J

Ein analoger Versuch mit Antimontrichlorid führte zu keinem befriedigenden Resultat. Es wurde zwar ein zitronengelber Körper erhalten, der aber trotz vieler Versuche nicht ganz rein erhalten werden konnte.

$SbCl_3$, $3CS(NH_2)_2$. Ber.: N 17,83. Gef.: N 17,27.

Anschliefsend daran beschäftigte ich mich noch mit der Wechselwirkung von Wismutchlorid mit Trimethylsulfoniumjodid bzw. Thiophenol. In letzterem Falle entsteht ein Substitutionsprodukt.

Wismutchlorid — Trimethylsulfoniumjodid.

Die Darstellung dieses Körpers gelingt glatt, wenn man Wismutchlorid in möglichst wenig Salzsäure löst und mit Trimethylsulfoniumjodid[15]) im Verhältnis 1 : 1 versetzt. Es kristallisiert ein rotgelber Körper aus, der nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verdünnter Salzsäure den Schmelzpunkt 228° zeigte.

Analyse:

0,1894 g Subst.: 0,0468 g CO_2; 0,312 g H_2O.
0,0736 g „ 0,0327 g $BaSO_4$.

Gefunden: 6,74% C 1,85% H 6,10% S

Berechnet auf $BiCl_3 . (CH_3)_3SJ$:
6,96% C 1,75% H 6,19% S

Thiophenol — Wismut.

Die Verbindung wurde durch Versetzen einer salzsauren Lösung von Wismutchlorid mit Thiophenol erhalten. Es fällt bei dieser Reaktion sofort ein rotes Öl aus, das in kürzester Zeit zu einem rotgelben Körper erstarrt. Zur Reinigung wurde er aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt 98—99°.

Analysen:

0,1274 g Subst.: 0,1872 g CO_2; 0,0359 g H_2O.
0,0926 g „ 0,1214 g $BaSO_4$.

Gefunden: 40,08% C 3,08% H 18,01% S

Berechnet auf $(C_6H_5 . S)_3Bi$:
40,36% C 2,83% H 17,96% S

6. Über Wismutthiosulfatdoppelsalze.

Wismutalkalithiosulfate sind schon lange bekannt. Carnot[16]) war der erste, der ein Wismutkaliumthiosulfat beschrieb.

Später veröffentlichte der leider so früh verstorbene Privatdozent Dr. O. Hauser[17]) eine Reihe derartiger Verbindungen.

---

15) Diese Verbindung, bekanntlich früher Trimethylsulfinjodid benannt, wird nur noch im Kahlbaumschen Katalog unter diesem Namen aufgeführt.

16) Compt. rend. 83 (1876), 338.

17) Z. anorg. Chem. 35 (1903) 1.

Nach O. Hausers Vorschrift erhält man meist schön kristallisierende Körper, sowohl mit den Alkalisalzen, wie mit Baryumchlorid. Ich versuchte auch nach dieser Richtung hin die Reaktionsfähigkeit der Wismutmannitlösung zu prüfen und es gelang mir neben der Darstellung der schon bekannten Doppelsalze auch die einiger neuer Verbindungen.

Experimenteller Teil.

A. Über die Einwirkung der Thiosulfate der Alkalien auf die Wismutmannitlösung.

Zur Darstellung dieser Salze wurde immer eine Wismutmannitlösung von folgender Zusammensetzung benützt:

26 g $Bi(NO_3)_3 . 5H_2O$ mit 10 g Mannit verrieben und mit Wasser auf das Gesamtvolumen von 40 ccm aufgefüllt.

Der erste Versuch sollte zur Darstellung eines Wismutthiosulfats führen; zu diesem Zweck versetzt man, da Natriumthiosulfat mit Wismutmannitlösung lediglich eine Gelbfärbung, aber keinen Niederschlag ergab, die Lösung zuerst mit NaOH und zwar solange, als sich der zuerst entstehende Niederschlag wieder löste und hierauf mit der berechneten Menge Natriumthiosulfat. Es schied sich sofort ein weifser Niederschlag ab, der jedoch in kürzester Zeit unter Bildung von Schwefeldioxyd eine dunkle Farbe annahm. Infolge dieser raschen Zersetzung war eine einwandfreie Analyse nicht möglich.

Wismutnatriumthiosulfat.

$Bi(S_2O_3)_3Na_3$.

Diese Verbindung entsteht, wenn man 10 ccm einer frisch bereiteten Mannitlösung mit 10 g Natriumthiosulfat gelöst in 10 ccm H_2O in eine Mischung von 60 ccm Alkohol und 40 ccm Wasser gieſst, rasch filtriert und das Filtrat im Scheidetrichter mit soviel Alkohol versetzt, dafs sich ein gelbes Öl abscheidet. Dieses ergibt von der Mutterlauge getrennt auf Ton über Schwefelsäure getrocknet gelbe Kristalle, die sich schon an feuchter Luft unter Schwärzung zersetzen.

Während man nun auf diese Weise kein beständiges Salz erhält, zeigte sich die merkwürdige Tatsache, die ich bei einem Versuch ein Mangansalz darzustellen konstatieren konnte, dafs man ein kristallisierendes Wismutnatriumthiosulfat erhält, wenn man die Reaktion bei Gegenwart von Manganchlorid vornimmt.

Zur Herstellung dieses Salzes nimmt man 10 ccm Mannitlösung, 10 g Natriumthiosulfat in 10 g Wasser und 4 g Manganchlorid in möglichst wenig Wasser. Fügt man dann unter Kühlung 150 ccm Alkohol hinzu, so fällt zunächst ein gelbes Öl aus, das alsbald eine feste Konsistenz annimmt. Läfst man noch einige Zeit stehen, so klärt sich die überstehende Flüssigkeit, während sich am Boden des Gefäfses ein mikrokristallinischer Niederschlag abscheidet. Derselbe, abfiltriert, wiederum in wenig Wasser gelöst und nochmals mit Alkohol gefällt, ergab eine Verbindung von gröfster Beständigkeit. Die Kristalle bestanden aus kleinen Oktaedern. Die Ausbeute betrug 7,5 g = 91%. Das Wismut wurde als Bi_2S_3 bestimmt, nachdem die schweflige Säure durch Kochen mit verdünnter HCl vertrieben war. Nach der Entfernung des Wismuts wurde das Natrium als Na_2SO_4 zur Wägung gebracht.

Analysen:

0,4200 g Subst.: 0,1770 g Bi_2S_3.
0,3675 g „ 0,1311 g Na_2SO_4.

Gefunden:	33,45% Bi	11,56% Na
Berechnet auf $Bi(S_2O_3)_3Na_3$:	33,95% Bi	11,27% Na

Wismutkaliumthiosulfat.

$Bi(S_2O_3)_3K_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$.

Wismutkaliumthiosulfat entsteht glatt, wenn man 10 ccm der Mannitlösung mit 10 g Natriumthiosulfat in 10 g Wasser und 4 g Kaliumchlorid in möglichst wenig Wasser unter Abkühlung in Wechselwirkung treten läfst. Es fällt sofort ein gelber Niederschlag aus, der bei Zusatz von Alkohol noch dichter wird; abfiltriert, mit wenig Wasser und dann mit Alkohol gewaschen, ergab sich ein gelber Körper; dieser wurde nochmals in Wasser gelöst und wiederum mit Alkohol ausgefällt; die Ausbeute betrug 7 g = 77%. Die Kristalle bestanden aus kleinen, zu gröfseren Mengen zusammen-

geballten Nadeln. Zur Feststellung der Identität mit der Hauserschen Verbindung wurde eine Wismut- und Schwefelbestimmung ausgeführt. Wismut wurde als Bi_2S_3, Schwefel nach der Oxydation mit rauchender Salpetersäure als $BaSO_4$ bestimmt.

Analysen:

0,2043 g Subst.: 0,4237 g $BaSO_4$.
0,2873 g „ 0,1090 g Bi_2S_3.

Gefunden: 30,81 % Bi 28,49 % S

Berechnet auf $Bi(S_2O_3)_3K_3 . \frac{1}{2}H_2O$:
31,07 % Bi 28,66 % S

Wismutrubidiumthiosulfat.

$Bi(S_2O_3)_3Rb_3 . \frac{1}{2}H_2O$.

Die Darstellung ist die gleiche wie bei Wismutkaliumthiosulfat; eine Mischung von 10 ccm der Mannitlösung mit 10 g Natriumthiosulfat in 10 g H_2O und 5,9 g Rubidiumnitrat ergibt ebenfalls bei Eiskühlung sofort einen Niederschlag, der sich bei Zusatz von Alkohol vermehrt. Der gewonnene Körper läßt sich ebenfalls durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol reinigen. Man erhält dann 5 g = 60 % Ausbeute an warzigen Kristallen.

Die Analyse ergab Übereinstimmung mit dem Hauserschen Resultat.

Analysen:

0,3249 g Subst.: 0,1046 g Bi_2S_3; 0,1614 g $RbSO_4$.

Gefunden: 26,15 % Bi 32,00 % Rb

Berechnet auf $Bi(S_2O_3)_3Rb_3 . \frac{1}{2}H_2O$:
26,10 % Bi 31,82 % Rb

Die Umwandlung mit Eiswasser, welche seinerzeit O. Hauser beobachtete, konnte auch ich feststellen, jedoch nur bei dem frischgefällten Produkt. Versetzt man nämlich das gelbe Salz mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Eiswasser, so wird der Bodensatz braun und es entsteht ein Salz, welches nach Hauser die Formel $Bi(S_2O_3)_3Rb_3 . H_2O$ hat.

Wismutammoniumthiosulfat.

$Bi(S_2O_3)_3(NH_4)_3 \cdot 2H_2O$.

Von dem Ammoniumsalz gibt O. Hauser nur folgende Angabe: Leicht löslich in 50% Alkohol ist auch das Ammoniumsalz. Eine nähere Untersuchung der Verbindung unterliefs derselbe. Wie sich zeigte, gelingt die Darstellung des allerdings zersetzlichen Salzes, wenn man 10 ccm Wismutmannitlösung mit 5,7 g in wenig Wasser gelöstem Ammoniumthiosulfat versetzt und 100 ccm Alkohol hinzugibt. Es fällt dann ein gelber, bald seine Farbe etwas verändernder Niederschlag aus, der sich infolge seiner Zersetzlichkeit beim Auflösen in Wasser in der bei den anderen Salzen angewandten Art nicht reinigen läfst. Das Wismut wurde wieder als Bi_2S_3, das Ammoniak durch Überdestillieren und Titration, das Wasser im evakuierten Exsikkator über P_2O_5 bestimmt.

Analysen:

0,3394 g Subst.: 0,1339 g Bi_2S_3.
0,3168 g „ 15,4 ccm $^1/_{10}$nHCl.
0,7054 g „ 0,0379 g Verlust.

Gefunden: 32,05% Bi 8,76% NH_4 5,38% H_2O

Berechnet auf $Bi(S_2O_3)_3(NH_4)_3 \cdot 2H_2O$:
32,78% Bi 8,53% NH_4 5,67% H_2O

B. Über die Einwirkung der Thiosulfate der alkalischen Erden auf die Wismutmannitlösung.

Wismutbariumthiosulfat.

$[Bi(S_2O_3)_3]_2Ba_3$.

Auch dieses Salz stellte O. Hauser zuerst dar, indem er 14 g Bariumchlorid in 200 ccm Wasser und 10 g Wismutoxyd in 30 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1,17 löste, mit 30 g in 150 g Wasser gelöstem Natriumthiosulfat vermischte und alsdann rasch mit nur soviel Alkohol versetzte, dafs eben eine geringe Menge eines Niederschlages sich zeigte. Nimmt man nämlich mehr Alkohol, so ver-

wandelt der äufserst voluminöse Niederschlag die ganze Flüssigkeit in eine unfiltrierbare gallertartige Masse.

Glatt läfst sich diese Verbindung auch aus der Wismutmannitlösung gewinnen, indem man 10 g Mannitlösung mit 10 g Natriumthiosulfat und 4,9 g Bariumchlorid mischt und mit Alkohol fällt. Der Niederschlag wurde zuerst mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Alkohol gewaschen. Er konnte, wie auch Hauser beobachtete, nach der bei den andern Salzen angewandten Methode nicht gereinigt werden, da das Wasser stark hydrolysierend auf die Verbindung einwirkt. Eine Baryumbestimmung, die durch Fällen der schwach salzsauren Lösung mit Schwefelsäure ausgeführt wurde, ergab die Übereinstimmung mit der Hauserschen Verbindung.

Analysen:

0,3073 g Subst.: 0,1463 g $BaSO_4$.
0,2073 g „ 0,0981 g $BaSO_4$.

Gefunden: 28,02% Ba 27,84% Ba

Berechnet auf $[Bi(S_2O_3)_3]_2Ba_3$:
28,46% Ba

Wismutstrontiumthiosulfat.

$[Bi(S_2O_3)_3]_2Sr_3$.

Ein Versuch, dieses Salz über Natriumthiosulfat darzustellen, mifslang beim Wismutmannit, gelang jedoch direkt mit Strontiumthiosulfat. Man erhält auf diese Weise zunächst ebenfalls ein gelbes Öl, das dann, mit Alkohol behandelt, fest wird. Zur praktischen Darstellung der Verbindung versetzt man 10 ccm Mannitlösung mit einer möglichst konzentrierten Lösung von 12 g Strontiumthiosulfat. Es fällt sofort ein gelbes dickes Öl aus, welches nach dem Abgiefsen der überstehenden Flüssigkeit beim Waschen mit Alkohol und starkem Reiben fest wird. Trocknet man nun auf Ton, so erhält man eine gelbe, undeutlich kristallinische Masse, die — gleich dem Bariumsalz — infolge ihrer hydrolytischen Spaltung nicht durch Auflösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt werden kann. Das Resultat der Analyse zeigt jedoch, dafs eine Verbindung obiger Formel, wenn auch nicht ganz rein, vorliegt. Das Wismut wurde als Bi_2S_3, das Strontium als $SrSO_4$ bestimmt.

Analysen:

0,1889 g Subst.: 0,0694 g Bi_2S_3.
0,2185 g „ 0,0792 g Bi_2S_3; 0,0859 g $SrSO_4$.
0,1653 g „ 0,0646 g $SrSO_4$.

Gefunden: 29,83% Bi 18,64% Sr 29,52% Bi 18,76% Sr

Berechnet auf $[Bi(S_2O_3)_3]_2Sr_3$:

30,77% Bi 19,45% Sr

Ein mit CaS_2O_3 angestellter Versuch führte zu keinem Resultat; ebenso verliefen die Versuche mit Beryllium, Lithium, Kadmium, Kobalt und Nickel resultatlos.

Versetzt man hingegen eine mit Natriumthiosulfat versetzte Wismutmannitlösung mit Silbernitrat, so fällt sofort und zwar ohne Alkohol ein schön gelb gefärbter Niederschlag aus, der jedoch schon nach wenigen Augenblicken schwarz wird. Es war daher nicht möglich, denselben zu analysieren. In ähnlicher Weise reagiert die Mannitlösung mit Natriumthiosulfat und Kupfersulfat, jedoch erst auf Alkoholzusatz.

Was die Konstitution dieser Salze betrifft, so kann man wohl, nach den Untersuchungen von O. Hauser, die Existenz des Anions $Bi(S_2O_3)^{III}$ annehmen, da sich die Verbindungen in 10% Ammoniumchlorid oder Natriumchlorid nur mit einer ganz geringen Trübung lösen und die Lösungen mit Wasser verdünnt nur sehr langsam Oxychlorid abscheiden. Allerdings ist die Festigkeit des Komplexes, worauf auch Hauser hinweist, eine geringe, da derselbe schon durch Wasser unter Abscheidung eines basischen Thiosulfates gespalten wird. Aufserdem zersetzen sich die wässerigen Lösungen der Salze verhältnismäfsig leicht unter Abscheidung von Wismutsulfid.

Im Anschlufs an diese Arbeiten wurde die Darstellung von Wismutdithionat und Trithionat versucht, jedoch ohne Erfolg. Bei diesen Versuchen zeigte sich, dafs beim Versetzen der Mannitlösung mit trithionsaurem Natrium, welches nach der Methode von R. Willstätter[18]) dargestellt wurde, sehr bald eine Schwärzung eintritt, was beim dithionsauren Natrium nicht der Fall war, ein Beweis für das Vorhandensein von zweiwertigem Schwefel in der Trithionsäure.[19])

---

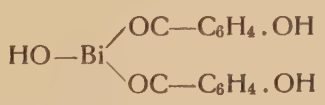
18) Ber. 36 (1903), 1831.
19) Ber. 47 (1914), 1776.

7. Über Versuche zur Darstellung eines neutralen Wismutsalicylates.

Saure und basische Salicylate sind schon seit längerer Zeit bekannt. Jaillet und Ragouzi haben im Jahre 1883 zu ihrer Darstellung Vorschriften angegeben, welche zur Gewinnung zweier gut charakterisierter Wismutsalicylate führen sollten.[20]) Später haben B. Fischer und Grützner[21]) eine einwurfsfreie Darstellungsweise zur Erlangung eines konstanten Präparates veröffentlicht. Sie gingen hierbei vom Wismutnitrat (5 Teile) aus, das in verdünnter Essigsäure (12 Teile) gelöst wurde; hierauf verdünnten sie die Lösung mit 3 Raumteilen Wasser und versetzten mit einem Gemisch von 12 Teilen Ammoniak und 65 Teilen Wasser. Der Niederschlag wurde solange mit Wasser gewaschen bis die Salpetersäurereaktion verschwunden war und in einer Porzellanschale mit 1,45 Teilen Salicylsäure auf dem Wasserbad erwärmt bis das Filtrat einer Probe beim Erkalten klar blieb. Der Niederschlag wurde auf einem Tuche mit warmem Wasser gewaschen bis die saure Reaktion verschwunden war und dann bei 70° getrocknet. Thiebault[22]) endlich erhielt ein Salz mit $1\frac{1}{2}$ Salicylsäure auf 1 Atom Wismut.

Das basische Salicylat von Vulpius, später von Solger zum medizinischen Gebrauch empfohlen, ist auch in der letzten Ausgabe des deutschen Arzneibuches aufgenommen worden.

Im Jahre 1905 wurde ferner der chemischen Fabrik von Heyden in Radebeul bei Dresden ein Patent auf die Herstellung eines Wismutdisalicylats verliehen, dem die Formel



zukommt. Dasselbe wurde unter dem Namen Gastrosan[23]) in den Arzneischatz eingeführt. Nach den Angaben der Patentschrift ist es ein weifses Pulver, das bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser

---

20) Die neuen Arzneimittel von Dr. Bernh. Fischer.
21) Arch. d. Pharm. 231 (1893), 683.
22) Chem. Z. 25 (1901), 207.
23) Merks Jahresber. 23. Jahrg. 1910.

und Alkohol unlöslich ist und sich beim Erhitzen mit genannten Flüssigkeiten in basisches Wismutsalicylat und freie Salicylsäure zersetzt. Der Wismutoxydgehalt beträgt 48—50%.

Über die Herstellung eines neutralen Wismutsalicylats sind die Angaben in der Literatur keineswegs übereinstimmend. Dieser Umstand veranlafste mich, diesen Gegenstand einer eingehenden Prüfung zu unterziehen.

Cousse[24]) hat die Herstellung eines solchen Salzes schon im Jahre 1891 beschrieben. Er suchte die hydrolytische Spaltung dadurch auszuschalten, dafs er bei Gegenwart von viel Chlorammonium arbeitete.

Seine Vorschrift lautet: 100 g Wismutsubnitrat werden unter Erwärmen in konzentrierter HCl gelöst und der Lösung 1 Liter gesättigter Chlorammoniumlösung zugefügt; dann soll solange Wismutsubnitrat zugefügt werden als solches noch in Lösung geht oder besser eine ammoniakalische gesättigte NH_4Cl-Lösung, bis eben ein bleibender Niederschlag entsteht. Hiezu gibt man nun ein Gemisch von 120 g Natriumsalicylat und 500 g gesättigter Chlorammoniumlösung. Es soll nun sofort Wismutsalicylat ausfallen, das nach Abgiefsen der Mutterlauge bis zum Verschwinden der Chlorammoniumreaktion ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wird. Das Salz enthält nach Cousses Angaben 4 Moleküle Kristallwasser.

Das Gelingen dieser Reaktion wurde seinerzeit von Hayden bestritten und der experimentelle Nachweis geliefert, dafs das Coussesche Präparat überhaupt keine gebundene, sondern nur freie Salicylsäure enthält. Der Nachweis gelingt nach Heyden, wie ich mich selbst überzeugte, mittels Alkohol oder Äther, an die es die gesamte Salicylsäure schon in der Kälte abgibt. Dafs bei diesem Verfahren überhaupt kein Wismutsalicylat entsteht, folgt auch ferner daraus, dafs die Reaktion bei Gegenwart von Chlorammonium ausgeführt wird, welches das Wismutsalicylat unter Bildung von Wismutoxychlorid und Ammoniumsalicylat zersetzt.

Trotz dieses einwurfsfreien qualitativen Beweises führte ich auch noch einige quantitative Bestimmungen dreier sorgsamst dargestellter Präparate aus, welche immer einen Mindergehalt von Kohlenstoff und Wasserstoff aufweisen.

---

24) Compt. rend. 112 (1891), 1220; s. auch Chem. Zeit. Repert. 15 (1891), 162 und Pharm. Zentralh. 36 (1895), 170.

Analysen:

I. 0,2360 g Subst.: 0,2693 g CO_2; 0,0421 g H_2O.

Gefunden: 31,12% C 2,50% H.

II. 0,2558 g Subst.: 0,2552 g CO_2; 0,0468 g H_2O.

Gefunden: 32,28% C 2,43% H.

III. 0,2678 g Subst.: 0,2980 g CO_2; 0,0576 g H_2O.

Gefunden: 30,35% C 2,46% H.

Berechnet auf $(C_6H_4 . OH . COO)_3Bi . 4H_2O$:

36,48% C 3,36% H.

Auf Grund dieses experimentellen Beweises geht mit Sicherheit hervor, dafs dieses Präparat nicht als neutrales Salicylat angesprochen werden kann.

Eine weitere nicht scharf beschriebene Vorschrift findet sich im Handbuch der praktischen Pharmazie 1887, S. 464.[25]) Sie lautet: Man fällt eine Lösung von neutralem Wismutnitrat (2 Mol.) in verdünnter Salpetersäure durch eine schwach alkalische Lösung von Natriumsalicylat (6 Mol.). Der Niederschlag ist alsdann durch Dekantieren auszuwaschen bis die Waschflüssigkeit keine Reaktion auf Salpetersäure mehr liefert und schliefslich bei 40° zu trocknen.

Da genauere Angaben nicht auffindbar waren, wurde der Versuch in folgender Weise ausgeführt: 5 g Wismutnitrat wurden in einer gerade genügenden Menge verdünnter Salpetersäure aufgelöst und mit einer Lösung von 5 g Natriumsalicylat, die schwach alkalisch gemacht wurde, versetzt. Der Niederschlag wurde dann nach Vorschrift weiter behandelt.

Zwei auf diese Weise dargestellte Präparate entsprachen keineswegs den Anforderungen. Wismut war nur spurenweise vorhanden, in Alkohol waren sie fast völlig löslich. Die Verbrennung ergab Werte, die erkennen liefsen, dafs es sich fast um reine Salicylsäure handelte.

Ferner hat auch Hartl[26]) sich mit der Darstellung eines solchen Salzes beschäftigt. Er ging von einer Wismutmannitlösung aus und

---

25) Siehe auch E. Schmidt, Lehrbuch der org. Chemie.

26) Dissertat. Hartl 1906.

suchte ein neutrales Salz darzustellen, indem er eine solche Lösung von bekanntem Gehalt zu einer konzentrierten Lösung von Natriumsalicylat im genauen stöchiometrischen Verhältnis gab. Die Nachprüfung wurde in der Weise vorgenommen, dafs ich zu einer konzentrierten Lösung von 10,3 g Natriumsalicylat 20 ccm Wismutmannitlösung, 10,4 g Wismutnitrat enthaltend, zugab. Der sofort ausfallende Niederschlag wurde dann nach Hartls Angaben kurz mit Wasser ausgewaschen, stark abgesaugt und auf Ton getrocknet. Der gebildete Niederschlag soll der Zusammensetzung $(C_6H_4OH . COO)_3Bi . 2H_2O$ entsprechen.

Während nun Hartl angibt, dafs nur zu langes Auswaschen Zersetzung des Salzes hervorruft, zeigte es sich, dafs schon mit geringen Wassermengen das Salz verändert wird, eine Reaktion, die durch den Nachweis von Salicylsäure im Filtrat leicht zu konstatieren war. Auf diese leichte Zersetzlichkeit ist es auch wohl zurückzuführen, dafs es nicht gelang, bei drei Darstellungen völlig gleiche Präparate zu erhalten.

Die Analysen bestätigten, dafs auch das Hartlsche Produkt kein neutrales Salicylat ist.

Analysen:

I. 1. 0,1868 g Subst.: 0,2437 g CO_2; 0,0503 g H_2O.
2. 0,1738 g „ 0,2275 g CO_2; 0,0470 g H_2O.

Gefunden: 1. 35,62% C 3,02% H;
2. 35,70% C 3,03% H.

II. 0,1602 g Subst.: 0,2212 g CO_2; 0,0443 g H_2O.

Gefunden: 37,76% C 3,10% H

III. 0,1530 g Subst.: 0,2087 g CO_2; 0,0440 g H_2O.

Gefunden: 37,20% C 3,20% H

Beim Erwärmen auf 110° bis zur Konstanz verlor:
I. Präparat 3,40%, II. Präparat 2,98%, III. Präparat 3,35% H_2O.

Nach Hartl berechnet auf $(C_6H_4 . OHCOO)_3Bi . 2H_2O$:
38,47% C 2,90% H 5,50% H_2O

Aus diesen Versuchen geht zur Genüge hervor, dafs bei Gegenwart von Wasser ein neutrales Salicylat nicht zu erhalten ist und dafs bei diesen Darstellungsweisen die Produkte nur dann gleichartig

ausfallen, wenn man die Versuchsbedingungen aufs genaueste gleichmäfsig gestaltet. Es wurde daher unter Ausschluſs von Wasser gearbeitet. Als Lösungsmittel für das zur Umsetzung verwendete Wismuttrichlorid dient zu den weiteren Versuchen absoluter Alkohol oder Propylalkohol. Da jedoch das sich bildende Natriumchlorid in den beiden Alkoholen unlöslich ist, wurde von Lithiumsalicylat ausgegangen, welches sich in einfacher Weise nach folgender Vorschrift bereiten läfst:

Man verdampft 10 Teile Salicylsäure mit 26 Teilen Lithiumcarbonat vorsichtig (50—60°) auf dem Wasserbad zur Trockne. Man erhält dann ein weifses, in Wasser und Alkohol leicht lösliches Pulver. Löst man nun 4,5 g des Lithiumsalicylats in absolutem Alkohol und versetzt mit 3,20 g Wismutchlorid in dem gleichen Lösungsmittel, so fällt sofort ein feinpulveriger, sehr schwer zu filtrierender Niederschlag aus, der sich nur durch längeres Auswaschen von dem zähe anhaftenden Lithium befreien liefs.

Das Resultat der Analyse zeigte jedoch einen derartigen Mindergehalt an Kohlenstoff, dafs weitere Versuche nicht unternommen wurden.

Ebenso negativ verliefen Versuche mit frisch gefälltem Wismuthydroxyd, Salicylsäure und absolutem Alkohol im Einschlufsrohr wie mit salicylsaurem Äthyl und Wismuttrichlorid in alkoholischer Lösung.

Weitere Versuche über das Verhalten von Mannit gegen Wismutsalze.

Das Verhalten des Mannits gegen das neutrale Wismutnitrat legte den Gedanken nahe, die Reaktionsfähigkeit desselben auch gegenüber anderen Wismutverbindungen zu studieren.

Zu diesem Zweck wurde in allererster Linie das basische Wismutnitrat herangezogen. Versetzt man nun Wismutsubnitrat mit Mannit und verreibt mit wenig Wasser, läfst bei gewöhnlicher Temperatur stehen und filtriert nach Zugabe von etwas mehr Wasser, so enthält das Filtrat kein Wismut.

Anders verläuft die Reaktion in der Hitze. Wurde nämlich Subnitrat und Mannit im molekularen Verhältnis 1:1 gemischt und mit wenig Wasser erhitzt, so zeigte das Filtrat eine sehr starke Wismutreaktion, der Rückstand jedoch enthielt noch Salpetersäure und Wismut. Weitere Versuche ergaben, dafs selbst bei Anwendung

der vierfachen Menge von Mannit keine vollständige Lösung erzielt werden konnte.

Auch die Anwendung des Einschlufsrohres führte nicht zum gewünschten Ziele.

Die Versuche mit den Halogeniden des Wismuts zeitigten ebenfalls keine befriedigenden Resultate. Sowohl das Chlorid und auch Oxychlorid, als auch das Bromid verhielten sich in Wärme und Kälte gegen Mannit indifferent, während Jodid nach längerem Erwärmen mit Mannit und wenig Wasser eine geringe Wismutreaktion im Filtrat zeigte.

Ohne Einwirkung blieb Mannit auch auf Carbonat und Chromat. Auf organische Verbindungen, wie zimtsaures und vanillinsaures Wismut, blieb Mannit ebenfalls völlig wirkungslos.

8. Über die Einwirkung von Perhydrol auf Wismutsalze.

Über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Wismutsalze liegen mehrere Arbeiten vor, die keineswegs übereinstimmen. Während die einen behaupten, dafs dabei Wismut in eine höhere Oxydationsstufe übergeführt wird, erhielten die anderen nur dreiwertiges Wismut. So will Jannasch,[27]) der das Verhalten der Wismutsalze gegen Wasserstoffsuperoxyd studierte, ein Wismutsuperoxydhydrat erhalten haben, E. Rupp und G. Schaumann[28]) dagegen konnten nur dreiwertiges Wismut feststellen. Das gleiche Ergebnis wird von Vanino und Hauser[29]) bei einer Arbeit über Wismutperoxyde kurz erwähnt.

L. Moser[30]) unterzog diese Versuche einer Nachprüfung und kommt zu dem Schlusse, dafs H_2O_2 nicht imstande ist Wismut höher zu oxydieren. Sein erhaltenes Produkt war ein Gemisch von viel BiO(OH) mit wenig basischem Nitrat. Im Gegensatz hiezu behaupteten Jos. Hanus und O. Kallauner[31]) in ihrem Produkt aktiven Sauerstoff gefunden zu haben, allerdings nur 0,37%.

All diese Versuche wurden mit 3prozentigem Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Basen ausgeführt.

---

27) Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse 1897.
28) Z. anal. Chem. 42 (1903), 732.
29) Z. anorg. Chem. 39 (1904), 382.
30) Z. anorg. Chem. 50 (1906), 33.
31) Z. anorg. Chem. 70 (1911), 232.

Da bis jetzt die Einwirkung von H_2O_2 ohne Alkali auf Wismutsalze noch von keiner Seite studiert wurde, befafste ich mich mit der Untersuchung dieser Reaktion.

Die Arbeit umfafst folgende Kapitel:

1. Einwirkung von Perhydrol auf Wismutmannitlösung;
2. Einwirkung von 3 prozentigem Wasserstoffsuperoxyd auf Wismutmannitlösung;
3. Einwirkung von Perhydrol auf eine schwach saure Wismutnitratlösung;
4. Einwirkung von Perhydrol auf Wismutmannitlösung bei Gegenwart von Ammoniak.

I.

Gieft man eine 6,5 g Wismutnitrat enthaltende Mannitlösung in 80 ccm Perhydrol, so fällt ein weifser Niederschlag aus. Dieser wurde abfiltriert, bis zum Verschwinden der Salpetersäurereaktion im Filtrat gewaschen und auf Ton bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Die Ausbeute war gering. Sie betrug etwa 2 g. Das Bi liefs sich auch bei Anwendung von 150 ccm Perhydrol nicht vollständig ausfällen. Während eine starke Salpetersäurereaktion vorhanden war, machte sich mit Jodkalium und verdünnter Schwefelsäure keine Jodabscheidung bemerkbar. Das Wismut wurde als Bi_2S_3, die Salpetersäure als Stickstoff bestimmt.

Analysen:

0,3160 g Subst.: 0,2856 g Bi_2S_3.
0,2040 g „ 8,4 ccm N (720 mm 22,5°).
0,2033 g „ 0,0053 g H_2O.

Gefunden: 81,88% Bi_2O_3 16,03% N_2O_5 2,19% H_2O

Dieses Resultat läfst deutlich ein basisches Nitrat erkennen.

II.

Zu einem ähnlichen Resultat gelangt man, wenn man das Perhydrol auf das Zehnfache mit Wasser verdünnt.

Verdünnt man 40 ccm Perhydrol auf 400 ccm und gibt eine 3,25 g Wismutnitrat enthaltende Mannitlösung zu, so fällt ebenfalls ein weifser Niederschlag aus, der wie in I. behandelt wurde. Die qualitative Untersuchung lieferte die gleichen Ergebnisse.

Analysen:

0,1062 g Subst.: 0,0952 g Bi_2S_3.
0,0815 g „ 2,8 ccm N (713 mm, 23°).
0,0532 g „ 0,0028 g H_2O.

Gefunden: 81,21% Bi_2O_3 14,33% N_2O_5 5,26% H_2O

Also liegt auch hier ein basisches Nitrat vor.

III.

Wismutnitrat in wenig Salpetersäure gelöst und Perhydrol.

Löst man 3 g Wismutnitrat in möglichst wenig Salpetersäure und gießt dann in 50 ccm Perhydrol, so fällt auch in diesem Fall ein weißer Niederschlag aus. Behandlung und Resultat der qualitativen Untersuchung wie in I. und II. Ausbeute 1 g.

Analysen:

0,2536 g Subst.: 0,2250 g Bi_2S_3.
0,2160 g „ 8,5 ccm N (722 mm, 21°).
0,2026 g „ 0,0065 g H_2O.

Gefunden: 80,56% Bi_2O_3 16,73% N_2O_5 3,21% H_2O

IV.

Wismutmannit, Perhydrol und konzentriertes Ammoniak.

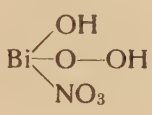
In eine Mischung von 50 ccm Perhydrol und 10 ccm konzentriertem Ammoniak wurde eine 13 g Wismutnitrat enthaltende Mannitlösung unter Eiskühlung tropfenweise gegeben. Trotzdem trat heftigste Reaktion ein. Es bildete sich zunächst ein zitronengelber Niederschlag, der aber rasch in ein ganz helles Gelb übergeht unter heftiger Sauerstoffentwicklung. Nach Beendigung der Reaktion wurde der hellgelbe Körper abfiltriert, gewaschen bis zum Verschwinden der Salpetersäurereaktion und auf Ton getrocknet. Jodabscheidung war nicht zu erhalten, auch keine Salpetersäurereaktion mehr, hingegen war noch organische Substanz nachweisbar.

Analyse:

0,3542 g Subst.: 0,3214 g Bi_2S_3.

Gefunden: 82,20% Bi_2O_3

Dieses merkwürdige Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds ohne Alkali kann verschieden erklärt werden. Entweder kann man annehmen, dafs eine Verbindung etwa der Art



vorliegt, oder dafs H_2O_2 wie eine schwache Säure reaktionsbeschleunigend wirkt. Im ersten Falle wäre das ausfallende Produkt etwas anderes als nach dem Auswaschen und Trocknen, was leicht konstatiert werden könnte, indem das Präparat nach scharfem Absaugen H_2O_2-Reaktion geben müfste, was nicht der Fall war. Im zweiten Falle hätte die Reaktion auch bei längerem Durchleiten von CO_2 eintreten müssen, trat jedoch nicht ein.

Es läfst sich daher bis jetzt keine befriedigende Erklärung dieser Wechselwirkungen geben.

Anhang.

Phenylchinolincarbonsaures Hexamethylentetramin.

(Atophanurotropin.)

Es hat sich gezeigt, daſs der unter dem Namen „Atophan“ bekannte Arzneistoff Phenylchinolincarbonsäure mit dem nicht minder bekannten Arzneimittel Hexamethylentetramin (Urotropin) unter gewissen Bedingungen ein stöchiometrisch zusammengesetztes Salz liefert.

Stellt man sich eine ganz konzentrierte wässerige Lösung von Hexamethylentetramin her und schüttelt diese mit Atophan, so geht dasselbe in Lösung. Stellt man diese Lösung in Eis, so fällt nach einiger Zeit ein Niederschlag aus, der aus absolutem Alkohol umkristallisiert den Schmelzpunkt 164° zeigte und sowohl Hexamethylen wie Atophan enthielt. Da jedoch in der Kälte nur geringe Mengen Atophan aufgenommen werden, in der Wärme jedoch infolge Zersetzung des Hexametylentetramins Formaldehydgeruch auftritt, so konnte die Ausbeute nur eine geringe sein. Deshalb wurde dieser Weg der Darstellung verlassen.

Zu einem Produkt, das den gleichen Schmelzpunkt 164° zeigte, führte folgender Weg, der zugleich eine bessere Ausbeute lieferte: 7 g Hexamethylentetramin werden in 70 g absolutem Alkohol in der Wärme gelöst und hierzu 12,8 g Atophan gegeben. Es tritt hierbei eine fast augenblickliche Lösung ein, wobei die Flüssigkeit eine schwarzbraune Färbung annimmt. Kühlt man nun ab, so scheidet sich ein gelblicher Niederschlag aus. Dieser wird abgesaugt, mit absolutem Alkohol nachgewaschen und dann zweimal aus demselben Lösungsmittel umkristallisiert. Die Reinausbeute betrug 10 g = 50%.

Die Zusammensetzung des Salzes entspricht der Formel $(CH_2)_6N_4 \cdot C_{16}H_{11}NO_2$.

Analyse:

0,0804 g Subst.: 0,1950 g CO_2; 0,0435 g H_2O.

0,1128 g „ 18,3 ccm N (713 mm, 21°).

Gefunden: 66,15% C 6,07% H 17,62% N

Berechnet auf $(CH_2)_6N_4 . C_{16}H_{11}NO_2$:

66,16% C 5,87% H 17,56% N

Atophanurotropin ist in kaltem Wasser wenig, in warmem unter Zersetzung löslich. Die wässerige Lösung gibt mit Quecksilberchlorid einen weifsen, mit Quecksilbercyanid hingegen keinen Niederschlag. Mit Kupfersulfat und Silbernitrat entstehen gelblich weifse Niederschläge, mit Kalilauge und Goldchlorid Abscheidung von Gold. In kaltem Alkohol ist es sehr schwer löslich, dagegen leicht in warmem. In warmem Propyl- und Amylalkohol ist die Verbindung ebenfalls löslich, schwer löslich in Benzol und ätherischen Ölen (Rosmarinöl), unlöslich in Äther.

Mit verdünnter Salzsäure tritt in der Kälte keine Reaktion ein, in der Wärme macht sich Formaldehydgeruch bemerkbar. Mit konzentrierter Schwefelsäure tritt Lösung ein, ebenso mit konzentrierter Salpetersäure. Starke Basen lösen ebenfalls.

Thioharnstoff und Hexamethylentetramin.

$$2CS(NH_2)_2 . (CH_2)_6N_4.$$

Löst man 13,2 g (2 Mol.) Thioharnstoff in möglichst wenig H_2O und gibt hierzu eine konzentrierte Lösung von 14,0 g (1 Mol.) Hexamethylentetramin, so scheiden sich nach einiger Zeit prächtige Kristalle ab.

Sie wurden aus Wasser umkristallisiert und zeigten dann den Schmelzpunkt 176—177°. In warmem Wasser leicht löslich, in Alkohol ziemlich unlöslich.

Die Analyse ergab eine Verbindung von 2 Mol. Thioharnstoff und 1 Mol. Hexamethylentetramin.

Analyse:

0,2206 g Subst.: 0,2659 g CO_2; 0,1410 g H_2O.

0,1758 g „ 60,8 ccm N (717 mm, 18°).

Gefunden: 32,81% C 7,17% H 38,27% N

Berechnet auf $2CS(NH_2)_2 . (CH_2)_6N_4$:

32,83% C 6,90% H 38,33% N

Lebenslauf.

Ich bin geboren 1. März 1891, absolvierte 1910 das humanistische Gymnasium St. Anna zu Augsburg, wählte zunächst den Apothekerberuf und bestand im Jahre 1912 mein pharmazeutisches Vorexamen. Hierauf widmete ich mich dem Studium der Chemie an der Universität München und erhielt 1914 am chemischen Laboratorium derselben eine Assistentenstelle, die ich sieben Semester innehatte.